



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11116685 A**(43) Date of publication of application: **27.04.99**

(51) Int. Cl.

**C08G 77/46**  
**C08G 65/48**
(21) Application number: **09293401**(22) Date of filing: **09.10.97**(71) Applicant: **SHIN ETSU CHEM CO LTD**(72) Inventor: **FUKUDA KENICHI**  
**TARUMI YASURO**(54) **HARDENING COMPOSITION**

(ASTM D-1403) of 1-200.

(57) Abstract:

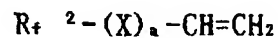
COPYRIGHT: (C)1999,JPO

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain the subject composition useful as a coating material or the like capable of forming a fluorine-containing gelatinous hardened product excellent in chemical resistance and solvent resistance and having low moisture permeability by together using plural number of linear perfluoro compounds whose numbers of contained alkenyl groups are different from each other.



I

**SOLUTION:** This hardening composition is composed of (A) a linear perfluoro compound containing two or more alkenyl groups ( $Z^1$ ) in the molecule and having a perfluoro structure ( $Z^2$ ) in the main chain {e.g. a compound of formula I [X is  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_2\text{OCH}_2$  or the like;  $\text{R}_f^1$  is a perfluoro(oxy)alkylene; (a)=0, 1]}, (B) a linear perfluoro compound containing one  $Z^1$  in the molecule and having  $Z^2$  in the main chain {e.g. a compound of formula II [ $\text{R}_f^2$  is a perfluoro(oxy)alkyl]}, (C) an organosilicon compound having two or more hydroxyl groups in the molecule and (D) a platinum group metal catalyst. When hardened, this composition gives a gelatinous hardened product having a rate of penetration



II

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-116685

(43)公開日 平成11年(1999) 4月27日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

C 0 8 G 77/46  
65/48

識別記号

F I

C 0 8 G 77/46  
65/48

審査請求 未請求 請求項の数2 F D (全 10 頁)

(21)出願番号 特願平9-293401

(22)出願日 平成9年(1997)10月9日

(71)出願人 000002060

信越化学工業株式会社  
東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72)発明者 福田 健一

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10  
信越化学工業株式会社シリコン電子材料  
技術研究所内

(72)発明者 樽見 康郎

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10  
信越化学工業株式会社シリコン電子材料  
技術研究所内

(74)代理人 弁理士 岩見谷 周志

(54)【発明の名称】 硬化性組成物

(57)【要約】

【課題】 耐薬品性、耐溶剤性に優れ、しかも透湿性の低い含フッ素ゲル硬化物を形成し得る硬化性組成物及びそのゲル硬化物を提供する。

【解決手段】 硬化性組成物は、(A)2個以上のアルケニル基を含有し、主鎖にパーフルオロ構造を有する直鎖状パーフルオロ化合物、(B)1個のアルケニル基を含有し、主鎖にパーフルオロ構造を有する直鎖状パーフルオロ化合物、(C)2個以上のヒドロシリル基を有する有機ケイ素化合物、及び(D)白金族金属触媒を主成分とする。そのゲル硬化物は針入度(ASTM D-1403)1~200を有する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】(A)1分子中に少なくとも2個のアルケニル基を含有し、且つ主鎖にパーフルオロ構造を有する直鎖状パーフルオロ化合物、

(B)1分子中に1個のアルケニル基を含有し、且つ主鎖にパーフルオロ構造を有する直鎖状パーフルオロ化合物、

(C)1分子中に少なくとも2個のヒドロシリル基を有する有機ケイ素化合物、及び

(D)白金族金属系触媒を含有してなる硬化性組成物。

【請求項2】請求項1の組成物を硬化して得られる針入度(ASTM D-1403)1~200のゲル硬化物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

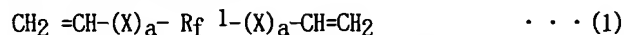
【発明の属する技術分野】本発明は、耐薬品性、耐溶剤性等に優れたゲル硬化物を形成できる付加硬化型のパーフルオロ化合物系組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】シリコーンゴムのゲル硬化物は、その優れた電気・熱絶縁性、安定した電気特性及び柔軟性等を利用して、電気・電子部品のポッティングや封止用の材料として、またパワートランジスター、IC、コンデンサー等の制御回路素子を外部からの熱的及び機械的障害から保護するための被覆用材料として使用されている。このようなゲル硬化物を形成するシリコーン生ゴムの代表例としては、付加硬化型のオルガノポリシロキサン組成物がある。この付加硬化型オルガノポリシロキサン組成物は、従来より種々のものが知られている。例えば、ケイ素原子に結合したビニル基を有するオルガノポリシロキサンと、ケイ素原子に結合した水素原子、即ちヒドロシリル(SiH)基を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンとを含有し、白金触媒の存在下で架橋反応を行ってゲル硬化物を得るものが公知である(特開昭56-143241号公報、同62-3959号公報、同63-35655号公報、同63-33475号公報等)。

## 【0003】

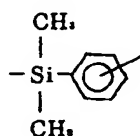
【発明が解決しようとする課題】しかし、これらのオル\*



【式中、Xは独立に $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ 又は $-\text{Y}-\text{NR}^1-\text{CO}-$ (但し、Yは $-\text{CH}_2-$ 又は

## 【0007】

## 【化1】



【0008】であり、 $\text{R}^1$ は水素原子、又は置換又は非置換の一価炭化水素基、好ましくはメチル基、フェニル基

\*ガノポリシロキサン組成物から得られるゲル硬化物は、強塩基、強酸等の薬品類、トルエン、アルコール、ガソリン等の溶剤類や、水分又は湿気に対しては膨潤、劣化等により、その性能を維持できない。本発明は上記事情に鑑みなされたもので、耐薬品性及び耐溶剤性に優れ、しかも透湿性の低い含フッ素ゲル硬化物を形成し得る硬化性組成物を提供することを目的とする。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは従来の付加硬化型オルガノポリシロキサン組成物における上記欠点を除去するため、種々検討した結果、ベース成分として、少なくとも2個のアルケニル基を含有する直鎖状パーフルオロ化合物に、反応性希釈剤として、1個のアルケニル基を含有する直鎖状パーフルオロ化合物を組み合わせた付加硬化型組成物が所期の目的を達成できることを見出し、本発明に到達した。

【0005】即ち本発明は、(A)1分子中に少なくとも2個のアルケニル基を含有し、且つ主鎖にパーフルオロ構造を有する直鎖状パーフルオロ化合物、(B)1分子中に1個のアルケニル基を含有し、且つ主鎖にパーフルオロ構造を有する直鎖状パーフルオロ化合物、(C)1分子中に少なくとも2個のヒドロシリル基を有する有機ケイ素化合物、及び(D)白金族金属系触媒を含有してなる硬化性組成物、及びこの組成物を硬化して得られる針入度(ASTM-D-1403)1~200のゲル硬化物を提供する。

## 【0006】

## 【発明の実施の形態】

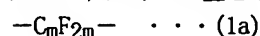
## (A)成分の直鎖状パーフルオロ化合物

本発明の組成物に使用される(A)成分は、1分子中に少なくとも2個のアルケニル基を含有し、且つ主鎖にパーフルオロ構造を有する直鎖状パーフルオロ化合物である。(A)成分のパーフルオロ化合物は、この組成物のベース成分である。このようなパーフルオロ化合物としては、例えば下記一般式(1)で示されるものが挙げられる。

一般式(1)：

及びアリル基である。)  $\text{Rf}^1$ は二価のパーフルオロアルキレン基又は二価のパーフルオロオキシアルキレン基(二価のパーフルオロポリエーテル基)であり、aは独立に0又は1である。]

一般式(1)において、 $\text{Rf}^1$ で表される二価のパーフルオロアルキレン基としては下記一般式(1a)：

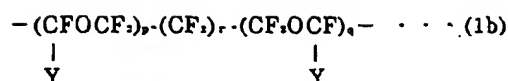


(但し、mは1~10の整数、好ましくは2~6の整数である。)で示されるものが好ましい。同じく $\text{Rf}^1$ で表される二価のパーフルオロオキシアルキレン基としては、下記一般式(1b)~(1e)で示されるものが好ましい。

一般式(1b)：

【0009】

\* \* 【化2】



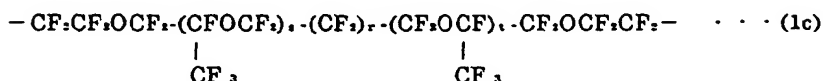
(但し、Yはフッ素原子又は-CF<sub>3</sub>基、p、q、rはp≧1、q≧1、2≦p+q≦200、特に2≦p+q≦110、0≦r≦6を満足する整数である。)、

一般式(1c) :

※ 【化3】

【0010】

※



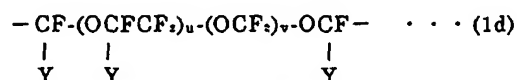
(但し、r、s、tは0≦r≦6、s≧0、t≧0、0≦s+t≦200、特に2≦s+t≦110を満足する整数である。)、

一般式(1d) :

★ 【化4】

【0011】

★



(但し、Yはフッ素原子又は-CF<sub>3</sub>基、u、vは1≦u≦100、1≦v≦50を満足する整数である。)、

一般式(1e) :

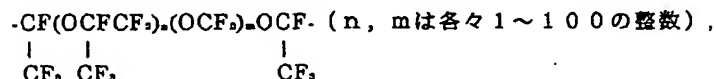
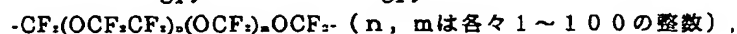
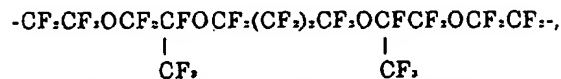
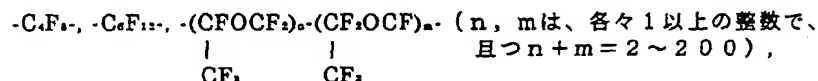
☆基が挙げられる。

-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-(OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)<sub>w</sub>-OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-... (1e)

【0012】

(但し、wは1≦w≦100を満足する整数である。)

【化5】

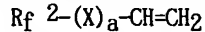
一般式(1)において、R<sub>f</sub><sup>1</sup>の具体例としては下記の ☆30

【0013】また、一般式(1)中のアルケニル基としては、例えば、末端に-CH=CH<sub>2</sub>構造を有する、ビニル基、アリル基等が好ましい。このアルケニル基は主鎖の

両端部に直接結合していてもよいし、或いは一般式(1)においてXで表される二価の連結基を介して結合していてもよい。以上のような一般式(1)の(A)成分

は単独で、又は2種以上組み合わせて使用することができる。

【0014】なお、本発明の組成物を注型、ポッティング、コーティング、含浸、接着又は密着等に使用するためには、この組成物は適当な流動性を備えていること、及び硬化時も適当な物性を備えていることが必要である。このような見地から、(A)成分の粘度(25℃)は5~100,000cpの範囲にあることが望ましく、また(A)成分としては、組成物の用途に応じて前記範囲において最も適切な粘度を有するものを選択することが\*10

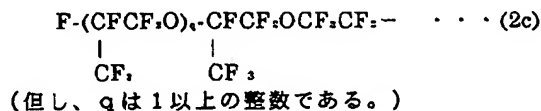


〔式中、X及びaは前記一般式(1)に同じ。また $R_f^{2-}$ は一価のパーフルオロアルキル基又は一価のパーフルオロオキシアルキル基(一価のパーフルオロポリエーテル基)である。〕

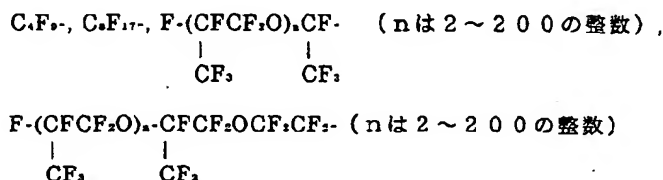
一般式(2)において、 $R_f^{2-}$ で表される一価のパーフルオロアルキル基としては、下記一般式(2a):



(但し、mは1~20の整数、好ましくは2~10の整数である。)で示されるものが好ましい。同じく $R_f^{2-}$ で表される一価のパーフルオロオキシアルキル基としては、下記一般式(2b)及び(2c)で示されるものが好まし ※



一般式(2)において、 $R_f^{2-}$ の具体例としては、下記の基が挙げられる。



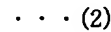
【0019】また、一般式(2)中のアルケニル基としては、(A)成分と同様に、例えば末端に $-CH=CH_2$ 構造を有する、ビニル基、アリル基等が好ましい。このアルケニル基は主鎖の両端部に直接結合していてもよい、或いは一般式(2)においてXで表される二価の連結基を介して結合していてもよい。一般式(2)の(B)成分は単独で、或いは2種以上混合して使用することができる。

【0020】なお、(B)成分の粘度(25℃)も、(A)成分の場合と同じ理由から、5~100,000cpの範囲にあることが望ましく、また(B)成分としては、組成物の用途に応じて前記範囲において最も適切な粘度を有するものを選択することが望ましい。(B)成分の配合量は、(A)成分100重量部当り、10~300重量部が

\*望ましい。

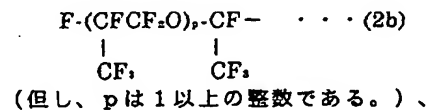
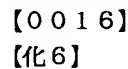
#### 【0015】(B)成分の直鎖状パーフルオロ化合物

本発明の組成物に使用される(B)成分は、1分子中に1個のアルケニル基を含有し、且つ主鎖にパーフルオロ構造を有する直鎖状パーフルオロ化合物である。(B)成分のパーフルオロ化合物は、組成物の反応性希釈剤として使用される。このような(B)成分のパーフルオロ化合物としては、例えば下記一般式(2)で示されるものが挙げられる。

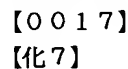


※い。

一般式(2b):



一般式(2c):



#### ★【0018】

【化8】

適当である。

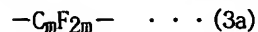
#### 【0021】(C)成分の有機ケイ素化合物

本発明で使用される(C)成分の有機ケイ素化合物は、1分子中に少なくとも2個のヒドロシリル(SiH)基を有するオルガノ水素シロキサンであり、(A)成分の架橋剤兼鎖長延長剤として作用する。この有機ケイ素化合物は、少なくとも2個のヒドロシリル(SiH)基の他、分子中に更に二価のパーフルオロアルキレン基又は二価のパーフルオロオキシアルキレン基(二価のパーフルオロポリエーテル基)、及び/又は少なくとも1個の、一価のパーフルオロアルキル基又は一価のパーフルオロオキシアルキル基を含有することが好ましい。ヒドロシリル基は分子鎖末端に存在することが好ましい。ここで前記二価の置換基のうち、二価のパーフルオロアルキレン

7

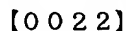
8

基としては、下記一般式(3a)：

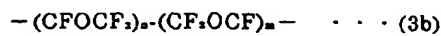


(但し、mは1～20の整数、好ましくは2～10の整数である。)で示されるものが挙げられる。また、前記\*

\*二価の置換基のうち、二価のパーフルオロオキシアルキレン基としては、下記一般式(3b)：

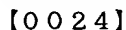


【化9】

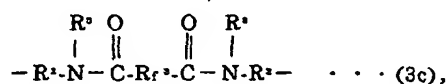


(但し、m, nは各々1以上の整数で、且つm+n=2～100)

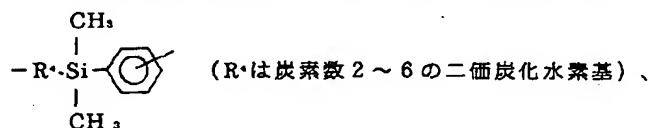
【0023】で示されるものが挙げられる。特にケイ素原子に結合した前記二価の置換基として、下記一般式(3c)及び(3d)で示されるものを挙げることができる。 ※



【化10】

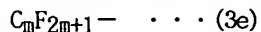


〔式中、R<sup>1</sup>はメチレン基、エチレン基、プロピレン基、メチルエチレン基、テトラメチレン基、ヘキサメチレン基等のアルキレン基、及びフェニレン基等のアリレン基等の炭素数1～6の二価炭化水素基、又は



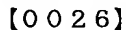
好ましくは炭素数1～14の二価炭化水素基；R<sup>2</sup>は水素原子又は炭素数1～10、好ましくは1～8、特に1～6の一価炭化水素基；またR<sup>3</sup>は、前記と同様の二価のパーフルオロアルキレン基又は二価のパーフルオロオキシアルキレン基である。〕

【0025】一方、前記一価の置換基のうち、一価のパーフルオロアルキル基としては、下記一般式(3e)：

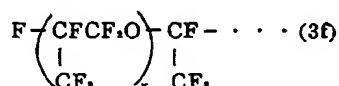


(但し、mは1～20の整数、好ましくは2～10の整数である。)で示されるものが挙げられる。また、前記★

★一価の置換基のうち、一価のパーフルオロオキシアルキル基としては、下記式(3f)：

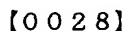


【化11】

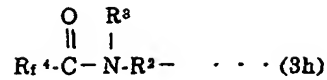


(但し、xは1～10、好ましくは1～5の整数である。)

【0027】が挙げられる。特にケイ素原子に結合した前記一価の置換基として、下記一般式(3g)及び(3h)で示されるものを挙げることができる。



【化12】

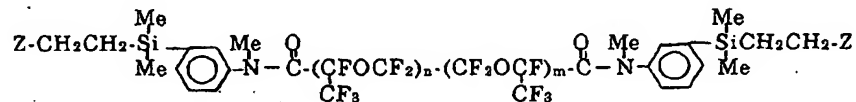


(式中、 $R^2$ 、 $R^3$ は前記に同じ、また  $R_f^4$ は、前記  $R^2$ と同様な一価のパーフルオロアルキル基又は一価のパーフルオロオキシアルキル基である。)

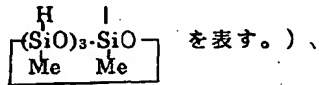
【0029】なお、(C)成分における分子中のケイ素原子数は特に限定されるものではないが、4～20程度が好ましい。以上のような有機ケイ素化合物の具体例を下記に示す。なお、下記式中、Meはメチル基、Phはフェニル基を表す。

【0030】

【化13】

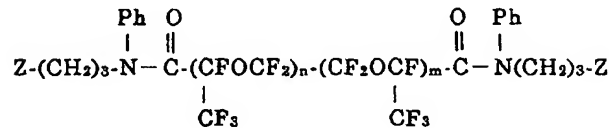


( $n$ 、 $m$ は、各々1以上の整数で、且つ  $n+m=2\sim50$  を満足し、 $Z$ は



【0031】

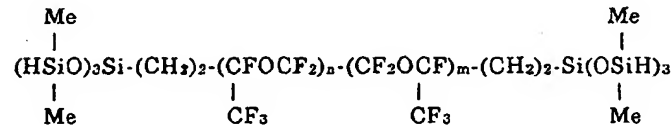
※ ※ 【化14】



( $n$ 、 $m$ は、各々1以上の整数で、且つ  $n+m=2\sim50$  を満足し、 $Z$ は上記の通りである。)

【0032】

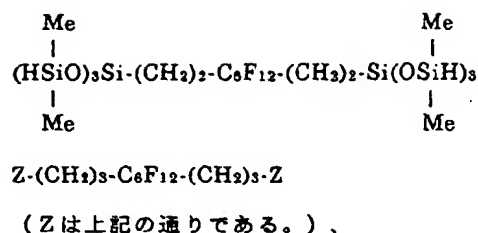
★ ★ 【化15】



( $n$ 、 $m$ は、各々1以上の整数で、且つ  $n+m=2\sim50$  を満足し、 $Z$ は上記の通りである。)

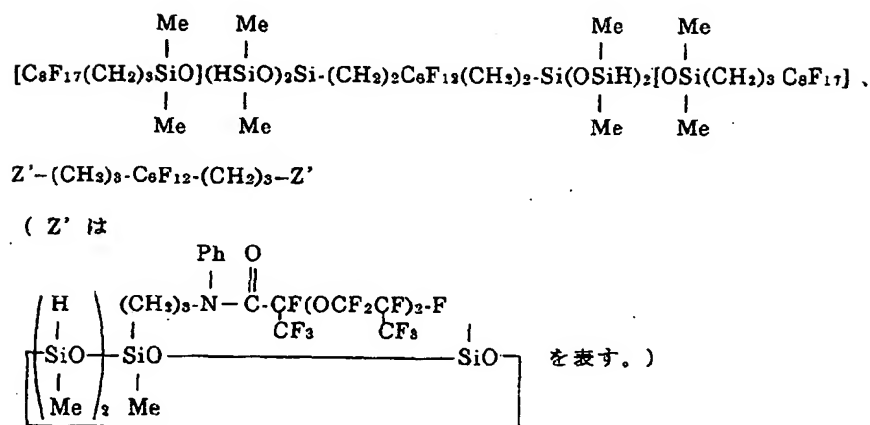
【0033】

【化16】



【0034】

\* 10 \* 【化 1 7】



【0035】これらの化合物は単独で又は2種以上組み合わせ使用することができる。なお(C)成分の有機ケイ素化合物としては、均一なゲル硬化物を得るために、(A)、(B)両成分の直鎖状パーフルオロ化合物に対して相溶性のあるものを使用する。有機ケイ素化合物の配合量は、組成物全体に含まれるビニル基、アリル基、シクロアルケニル基等の脂肪族不飽和基1モルに対し、(C)成分中のヒドロシリル基、即ちSiH基の量が好ましくは0.2～2.0モル、更に好ましくは0.5～1.3モルとなる量である。この配合量が上記範囲よりも少ないと、架橋度合いが不十分で、ゲル硬化物とならないことがあり、また上記範囲よりも多いと、硬化時に発砲を起こすことがある。

#### 【0036】(D)成分の白金族金属系触媒

本発明に使用される(D)成分の白金族金属系触媒は、(A)、(B)両成分中のアルケニル基と(C)成分中のヒドロシリル基との間の付加反応を促進する触媒である。白金族金属系触媒としては、白金、ロジウム、ルテニウム、イリジウム、パラジウム等の白金系金属又はそれらの化合物であればよいが、入手のし易さの点から白金化合物及び白金担持触媒がよく使用される。このような白金触媒としては、例えば塩化白金酸；塩化白金酸とオレフィン（例えばエチレン）、アルコール又はビニルシロキサンとの錯体；シリカ、アルミナ、カーボン等の担体に白

金を担持した触媒等が挙げられる。白金触媒以外の白金系金属触媒としては、 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ 、 $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ 、 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 、 $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ 、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ （式中、Phはフェニル基を表す。）等が例示できる。以上のような白金族金属触媒の配合量は、いわゆる触媒量でよく、具体的には通常(A)、(B)、(C)3成分の合計量に対し、0.1～100ppmである。

#### 【0037】その他の配合剤

本発明の組成物には、上記(A)～(D)成分以外にもそれ自体公知の各種配合剤を添加することができる。例えば、ヒュームドシリカ、粉碎シリカ、珪藻土、酸化鉄、酸化亜鉛、酸化チタン、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸亜鉛、カーボンブラック等の無機充填剤やレジン、ゴム等の有機充填剤を添加して、本発明組成物から得られるゲル硬化物の硬さ、機械的強度を調整することができる。これら充填剤の形状は粉末状の他に、中空状、球状（特にゴムの場合）等の形状であってもよい。

【0038】また、ポリメチルビニルシロキサン環式化合物、アセチレン化合物、有機リン化合物等の反応制御剤を添加して、硬化反応の制御を行うことも可能である。以上のような他の配合剤の配合量は、得られるゲル硬化物の物性を損なわないような量であれば、特に限定されない。

#### 【0039】ゲル硬化物の形成

30

40

50



上記(A)～(D)成分を主成分とする本発明の付加硬化型組成物は、硬化により耐薬品性及び耐溶剤性に優れ、且つ透湿性の低いゲル硬化物を形成することができる。なお、本明細書において、ゲル硬化物とは部分的に三次元構造を有し、応力によって変形及び流動性を示す状態を意味し、具体的には、ASTM D-1403 (1/4コーン)における針入度が1～200のもの、或いはJIS硬度計において、硬さ0以下のものをいう。ゲル硬化物の形成は、本発明組成物を適当な容器内に注入するか、適当な基材上にコーティングした後、加熱、硬化させる等の従来公知の方法により容易に行うことができる。この場合の加熱処理は、通常60～150℃の温度で30～180分間程度である。

【0040】なお、上記(A)、(C)、(D)の3成分だけでゲル硬化物を形成することも可能であるが、(C)成分を、脂肪族不飽和基1モルに対し(C)成分中のヒドロシリル基が極端に少ないような量(0.2モル未満)で配合すれば、得られる硬化物の針入度が所望の値に達しない場合がある。この場合、他の0.8モルを超える脂肪族不飽和基が残存する。これに対し、本発明の組成物の\*20

\*ように、更に(B)成分を含有する組成物においては、(B)成分が反応性希釈剤としてのみ作用し、三次元架橋を形成することができないため、(C)成分を、ヒドロシリル基が前記の範囲(好ましくは0.2～2.0モル、更に好ましくは0.5～1.3モル)にあるような量で配合することが可能となる。このため、得られるゲル硬化物中には、残存する脂肪族不飽和基含有成分が殆どないので、溶剤抽出成分が大幅に減少するなど、耐溶剤性が改善されるばかりでなく、耐薬品性も改善される。

【0041】

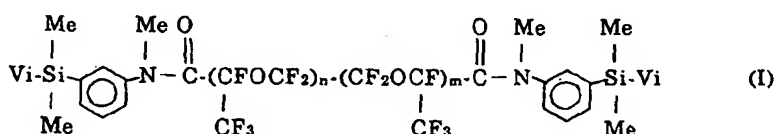
【実施例】以下、実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明する。なお、これらの例中、部は全て重量部を示し、Me, Vi, Phはそれぞれメチル基、ビニル基、フェニル基を示し、また粘度は全て25℃での値である。

#### 実施例1

(A)成分の直鎖状パーフルオロ化合物として、下記式(I):

【0042】

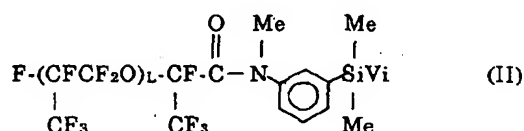
【化18】



(m, n は各々1以上の整数で、且つm+n=35)

で表される粘度1400cStのポリマー60部; (B) ※【0043】

成分の直鎖状パーフルオロ化合物として、下記式(II): ※30 【化19】



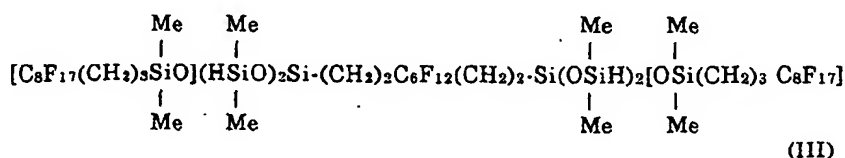
(但し、Lは1以上の整数で、平均26)

【0044】で表される粘度600cStのポリマー40部; エチニルシクロヘキサノールの50%トルエン溶液0.04部; (D)成分の白金族金属触媒として、塩化白金酸・ビニルシロキサン錯体のエタノール溶液(白金★

★濃度で3.0重量%) ; 及び(C)成分の有機ケイ素化合物として、下記式(III):

【0045】

【化20】



【0046】で表される含フッ素シロキサン11.0部を混合し、パーフルオロ化合物系硬化性組成物を調製した。この組成物を150℃で1時間加熱して硬化させた

ところ、針入度65 (ASTM D-1403 1/4コーン、以下同様)の透明なゲル硬化物が得られた。

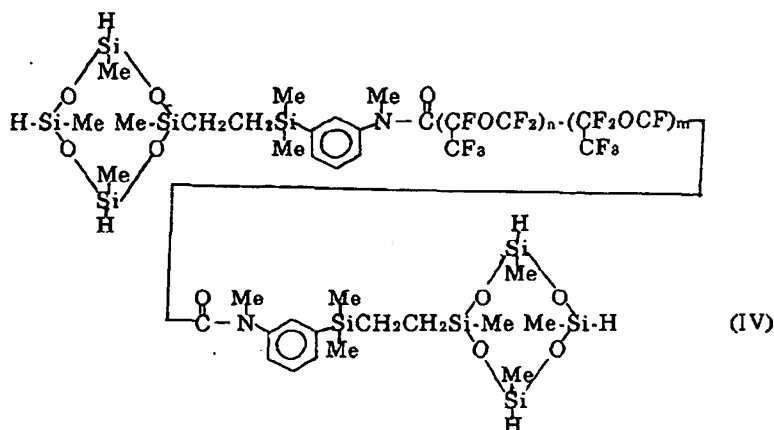
#### 実施例2

式(I)のポリマーの量及び式(II)のポリマーの量を各々  
50部とし、且つ式(III)の含フッ素シロキサン11.  
0部を下記式(IV) :

\* 【0047】

【化21】

\*



(m, n は各々 1 以上の整数で、且つ  $m + n = 35$ )

【0048】で表される含フッ素シロキサン24部に変えた他は実施例1と同じ方法でパーフルオロ化合物系硬化性組成物を調製し、この組成物を実施例1と同様にして硬化させたところ、針入度42の透明なゲル硬化物が得られた。

#### 比較例1

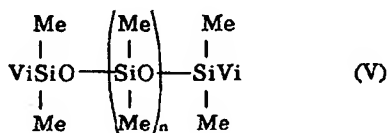
式(I)のポリマーの量を100部とし、式(II)のポリマーは使用せず、且つ式(III)の含フッ素シロキサンの量を2.5部とした他は実施例1と同じ方法でパーフルオロ化合物系硬化性組成物を調製し、この組成物を実施例1と同様にして硬化させたところ、針入度68の透明なゲル硬化物が得られた。

#### 比較例2

式(I)のポリマーの代わりに下記式(V) :

【0049】

【化22】

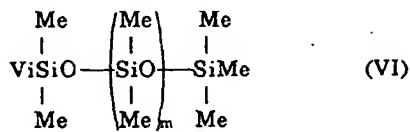


(但し、n は 1 以上の整数で、平均 150)

で表される粘度1000 cStのポリマー40部と、式(II)のポリマーの代わりに下記式(VI) :

【0050】

【化23】

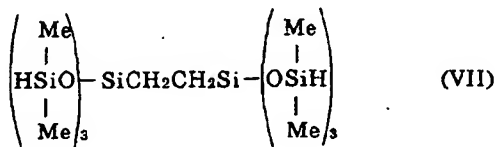


(但し、m は 1 以上の整数で、平均 100)

で表される粘度700 cStのポリマー60部を用い、且つ含フッ素シロキサンの代わりに下記式(VII) :

【0051】

【化24】



【0052】を0.6部用いた他は、実施例1と同じ方法で硬化性組成物を調製し、この組成物を実施例1と同様にして硬化させたところ、針入度65の透明なゲル硬化物が得られた。

【0053】〔耐溶剤性・耐薬品性試験〕実施例1～2及び比較例1～2の各組成物を内径35mm、高さ15mmのガラスシャーレ内で硬化させた。これを表1に示す各溶剤及び薬品に入れ、25℃で72時間浸漬し、その重量変化を測定し、重量増加率を算出した。その結果を表1に示す。

【0054】

【表1】

	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2
	重量増加率 (%)	重量増加率 (%)	重量増加率 (%)	重量増加率 (%)
無鉛ガソリン	4	2	2	>100
トルエン	2	2	2	>100
メタノール	0	0	1	15
メチルエチルケトン	2	2	2	88
クロロホルム	8	6	6	>100
アセトン	3	2	2	73
酢酸エチル	6	3	4	>100
88%塩酸水溶液	0	0	1	20
98%硫酸水溶液	3	1	5	48
62%硝酸水溶液	0	0	2	53
40%水酸化ナトリウム水溶液	0	0	2	34

【0055】表1の結果から、実施例1及び2の組成物から得られたゲル硬化物は、各種溶剤及び薬品に対して重量増加率が極めて少ないことが確認された。

【0056】〔抽出試験〕上記と同様なガラスシャーレにフロリナートFC-77（住友3M社のフッ素化環状エーテル系溶剤の商品名）を入れ、これに実施例1～2及び比較例1で得られた各ゲル硬化物を25℃で72時間浸漬した後、70℃で24時間かけて溶剤を揮発させ、浸漬前との重量変化を測定した。その結果、重量変化率は、実施例1のゲル硬化物では、-8%、実施例2のゲル硬化物では-11%であったのに対し、比較例1のゲル硬化物では-28%であった。この結果から、実施例1、2のゲル硬化物は、比較例1のゲル硬化物に比

べて、溶剤抽出量が遥かに少ないことが確認された。

【0057】

【発明の効果】本発明の硬化性組成物は、ベース成分として、少なくとも2個のアルケニル基を含有する直鎖状パーフルオロ化合物に、反応性希釈剤として、1個のアルケニル基を含有する直鎖状パーフルオロ化合物を組み合わせたことにより、耐薬品性及び耐溶剤性に優れ、しかも透湿性の低い含フッ素ゲル硬化物〔硬度は針入度(ASTM D-1403)で1～200〕を形成することができる。

30 また、上記理由により組成物の硬化安定性や、硬化物からのオイルのしみ出しを効果的に防止することが期待される。